

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-025341

(43)Date of publication of application : 15.02.1983

(51)Int.Cl.

C08L 23/02
// (C08L 23/02
C08L 57/02)

(21)Application number : 56-123796

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.08.1981

(72)Inventor : KITAGAWA TAKAHIKO
OKUMURA TAKUZO
YANASE MASATAKA

(54) POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION HAVING EXCELLENT TRANSPARENCY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled resin compsn., by blending a petroleum resin and a nucleating agent with a polyolefin resin.

CONSTITUTION: 99.7W70pts.wt. polyolefin resin such as polyethylene or a crystalline ethylene/propylene copolymer, 0.3W30pts.wt. aliph. or alicyclic petroleum resin having an MW of 500W5,000 and a softening point of 50W170° C, and 0.005W2pts.wt. nucleating agent such as an org. caboxylic acid or its metal salt, arom. sulfonic acid or its metal salt, or silica, are kneaded together.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—25341

⑬ Int. Cl.³
C 08 L 23/02
// (C 08 L 23/02
57/02)

識別記号 庁内整理番号
6609—4J

⑭ 公開 昭和58年(1983)2月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 透明性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物

茨木市舟木町 6—3

⑯ 特 願 昭56—123796

⑰ 発 明 者 柳瀬誠孝

⑱ 出 願 昭56(1981)8月6日

茨木市桑田町 2 番 1 号

⑲ 発 明 者 北川孝彦

⑳ 出 願 人 住友化学工業株式会社

豊中市北桜塚 2 丁目 8 番 6 号

大阪市東区北浜 5 丁目 15 番地

㉑ 発 明 者 奥村拓造

㉒ 代 理 人 弁理士 木村勝哉

明 細 書

1. 発明の名称

透明性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

ポリオレフィン系樹脂 9.7～70重量部、
分子数 500～5000、軟化点 50～170
℃の脂肪族ないしは脂環族系石油樹脂 0.8～
80重量部および造核剤 0.005～2重量部
からなる透明性に優れた樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は非常に優れた透明性を有するポリ
オレフィン系樹脂組成物に関する。さらに詳
しくは、ポリオレフィン系樹脂（以下単にポ
リオレフィンと呼称することがある。）とあ
る量の脂肪族ないしは脂環族系石油樹脂お
よび造核剤とからなる組成物に関するもの
である。

ポリエチレン、ポリプロピレン等の結晶性

ポリオレフィンは優れた機械的性質を有して
いるので、繊維、成型品、フィルム、シート
等の材料として極めて有用な重合物質として
高く評価されているが、その結晶性のため透
明性が悪いという欠点を有し、その用途に制
限をうけることが多い。

従来、高透明性包装材の素材としては、ポ
リ塩化ビニール、ポリスチレンなどが広く使
用されてきたが、これらは原料となるモノマ
ーの毒性の問題や廃棄物処理の困難さなどか
ら、製造あるいは用途の面で次第に制約をう
けつつあるのが現状であり、これらに代わる
新規素材の開発は、包装業界における重要課
題となっている。

ポリオレフィン系樹脂にあって、その結晶
性のため透明性が悪いという欠点を改良する
方法として、従来、

(1)非晶状態に保つ、(2)生成する球晶を十分微
細なものとする。(3)ポリプロピレンにあって
は結晶状態をスメチカ構造に保つという方法

のいずれかの処置が必要である。

しかしながら、常用の温度下で(1)の非晶状態に保つことはポリオレフィンの結晶化速度の関係上、事実上不可能である。(2)の方法は、造核剤を用いることによって広く採用されているが、この場合得られる成形物の透明性は、ポリ塩化ビニルなどに比べるとかなり劣り、半透明というべきレベルにとどまる。(3)のポリプロピレンにあって結晶状態をスメチカ構造に保つ方法は、熔融状態から極めて急速に冷却固化するか、冷延伸することによって実現できるが、後者は実用的でない。前者の急冷は未延伸フィルム製造の際の冷却ロール、冷却浴およびこれらとエアナイフないしはエアリングなどとの組合せ等々の形で応用されるが、成形物内部(厚み方向の中心部)まで十分効果的に急冷が達成されるのは高々数十ミクロン程度のフィルムまでであり、これ以上の厚みの成形物においては内部に球晶が生成するために透明性が著しく損われる。

略しておらずまたこれらの発明から本発明によって明らかにした事実を類推することもできない。

すなわち、特公昭48-21854号公報は、結晶性ポリプロピレン系樹脂に特定の脂肪酸系石油樹脂7~20重量パーセントとある種のブロッキング防止剤とを混合し、820℃以下の温度で熔融押出したのち、特定条件範囲内で二軸延伸し、さらに熱処理およびコロナ放電処理を施すことによって改良された熱ヒートシール性、耐ブロッキング性および透明性を有する二軸延伸フィルムの製造方法に関するものであるが、同公報の「未配向フィルムでは白濁するが驚くべき事に二軸延伸すると透明化し」(第四欄第19~20行)との記載からも明らかなように、同法では透明性を得るには延伸工程が必須であって、本発明のごとく、単にポリオレフィンに石油樹脂および造核剤を配合した組成物を用いることにより極めて透明性の良い成形品を得るとい

特開昭58-25341(2)

本発明はかかる欠点を改良し、透明性に優れたポリオレフィン系樹脂組成物を提供せんとするものである。

すなわち、ポリオレフィン系樹脂と分子重500~5000、軟化点50~170℃の脂肪酸ないしは脂肪酸系石油樹脂および造核剤よりなる組成物が透明性において良好であることをみだし本発明にいたった。

石油樹脂類をポリオレフィンの改良剤としてブレンドした例は、特公昭48-21854号公報、特公昭49-80268号公報、特開昭49-99645号公報、特公昭58-15894号公報などが知られているが、これらは本発明の目的であり、かつ従来予測されなかった効果、すなわち通常のポリオレフィンでは球晶の生成のため透明性が低下するよう^な厚い成形物においてポリオレフィンと脂肪酸ないしは脂肪酸系石油樹脂と造核剤よりなる組成物を用いることにより極めて透明性の優れた状態で製造しうることをならし

う事実とは全く異質のものである。

また、特公昭49-80268号公報は、結晶性ポリオレフィンに特定の性状を有するポリジシクロペンタジエンの水素化物を8~80重量パーセント配合してなる組成物に関するものであり、得られる効果は複合接着性、印刷性、腰の改良であり、透明性については全くふれていない。

特開昭49-99645号公報は、結晶性エチレン-プロピレン共重合体に石油樹脂を2~60重量パーセント配合することによって延伸温度110℃以下でも延伸可能としたものであるが、同法は単に軟化点の低い樹脂をブレンドすることによって当該共重合体組成物の可塑化温度を下げたにすぎないと考えられ、本発明のごとく透明性を改良しようとする意図はみあたらない。

特公昭58-15894号公報は、結晶性ポリプロピレンと脂肪酸ないしは脂肪酸系石油樹脂とからなる組成物を用い透明性の優れ

た100ミクロン以上の厚みを有するシートの製造方法に関するものであるが、同公報は、透明性の良いシートを得るため組成物を熔融状態より急冷固化することを必須の条件としており、透明性を改善するためにポリプロピレンの結晶状態をスメチカ構造とすることを必要としている。

また、同公報において、石油樹脂を用いて透明性が改善されるものは、結晶性ポリプロピレンに限定されており、本発明のごとく結晶性ポリオレフィン系樹脂と脂肪族ないしは脂環族系石油樹脂と溶媒剤よりなる組成物が透明性の良い比較的肉厚の成形品を供することをなんら示唆しておらず、またこの発明から本発明によって明らかにされた事実を類推することもできない。

この外にも石油樹脂類を配合することによってポリプロピレンを改質しようとする試みが散見されるが、それらはいずれも延伸フィルムに関するものであり、得られる効果も熱

本発明で使用するポリオレフィンとは、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィンもしくはαオレフィンの単独重合体、エチレン-プロピレンブロックまたはランダム共重合体、エチレン-ブテン-1ブロックまたはランダム共重合体、プロピレン-ブテン-1ブロックまたはランダム共重合体などのエチレンとαオレフィン或いはαオレフィン同志のランダムもしくはブロック共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸等の共重合体等のオレフィンとビニルモノマーとの共重合体およびこれらの混合物であるが透明性改良効果のあらわれるものは結晶性のあるポリマーにおいて顕著である。

また、本発明に用いられる石油樹脂は脂肪族ないしは脂環族系のものであって分子量500以上5000以下、軟化点50℃以上170℃以下のものである。分子量が500

特開昭58-25341(3)

耐熱性(特公昭47-11656号公報)であつたり、振る包特性(特公昭46-1279号公報)などであつて、本発明のように通常の結晶性ポリオレフィン系樹脂では球晶の生成により透明とはなり得ない厚みの領域において透明性の優れた成形品を供する組成物の存在することは全く予想外である。結晶性ポリオレフィンに溶媒剤を添加し透明性を改良しようとするところは、例えば有機カルボン酸(特公昭89-1809号公報)またはそのアルミニウム塩(特公昭40-1652号公報)、ベンジリデンソリビトール(特開昭51-22740号)またはその誘導体(特開昭56-80499号、特開昭56-80450号)、等がみられる。しかし、これらのものは、単に溶媒剤を用いることにより成形物中に生成する球晶を微細にすることにより透明性を改良しようとするものであり、本発明とは全く異質のものである。

より小さいものあるいは軟化点が50℃より低いものを用いても透明性の良い成形品を得ることができるが、溶媒加工時の発煙や成形品表面のベタツキを生じるために好ましくない。分子量5000または軟化点170℃を超えるものは、ポリオレフィンへの溶解が困難となるので使用できない。好ましくは、製品の色調および光安定性の面より臭素価(またはヨウ素価)が小さく色相の優れたものが歓迎される。この点を無視すれば透明性改良効果の点で特に制約をうけない。

溶媒剤として有機カルボン酸、またはその金属塩、芳香族スルホン酸またはその金属塩、芳香族リン酸化合物またはその金属塩、ジベンジリデンソリビトールまたはその誘導体、シリカ、タルク等の無機物微粒子、ビスアミド類、あるいはこれら溶媒剤の混合物等の通常ポリオレフィンに使用し得る溶媒剤が使用される。

本発明においてポリオレフィン系樹脂99.7

～70重量部に対して脂肪族ないしは脂環族系石油樹脂を0.8～8.0重量部および溶核剤を0.005～2重量部加えることが不可欠である。

ポリオレフィンに配合するべき石油樹脂の量は、組成物中の全樹脂重量に対して0.8～8.0重量パーセント好ましくは1～1.5重量パーセントとなるようにすべきである。石油樹脂量が0.8重量パーセント未満であれば透明性改良効果が得られず8.0重量パーセント以上では透明性が改良されるも耐衝撃強度の低下等により実用的な成形品は得られない。

また添加すべき溶核剤の量は、組成物中の全樹脂100重量部に対して0.005～2重量部であり、実用的には溶核剤の種類によって若干の違いがあるものの通常0.05～1重量部を全樹脂100重量部に対して添加すると良い。溶核剤の量が0.005重量部未満であれば期待されるほどの透明性改良効果が得られず2重量部をこえる量、溶核剤を加えて

特開昭58-25341(4)

もそれ以上の透明性改良効果は期待できない。

本発明の樹脂組成物は用途に応じて酸化防止剤、滑剤、帯電防止剤等々、通常のポリオレフィンに使用され得る添加剤を添加することができるが、大量の無機充填剤の添加は、本発明が目的とする透明性を損うので自ずから制約をうける。

以下実施例により本発明を具体的に説明するが本発明は、これらによってなんら限定されるものではない。

なお、実施例においてヘーズはASTM D-1008-59Tの方法に従って測定した値である。

実施例1、比較例1, 2, 3

(7)(185℃テトラリン中で測定した瞬間粘度)が2.26d^g/g 280℃での融解流れ指数(MI)が2.1g/10分であるところのプロピレン単独重合体と、平均分子量850、軟化点125℃の脂環族石油樹脂(荒川化学工業製アルコンP125)

と、溶核剤としてD-エーテル安息香酸アルミニウム塩を用い表-1に示す各組成にてヘンシェルミキサーで混合したのち65mmφ押出機を用いて通常法によりペレット化した。この時安定剤としてスミライザーBHT[®]とステアリン酸カルシウムを全樹脂量100重量部に対してそれぞれ0.2重量部、0.1重量部、混合の際添加している。これらのペレットをそれぞれ、マニホールド型Tダイを有する65mmφ押出機(L/D=24, CR=4)によってダイ温度270℃で押出し、内部に80℃の冷却水を循環したチルロール2本を介して厚み450ミクロンのシートとして巻き取った。

これらのシートの透明性を表-1に示すがポリプロピレンと脂環族石油樹脂および溶核剤とからなる組成物(実施例1)より極めて透明性の良いシートが得られる。ポリプロピレンと溶核剤のみよりなる組成物(比較例1)にあっては半透明のシートし

か得られず、ポリプロピレンと当該石油樹脂のみよりなる組成物(比較例2)およびポリプロピレンのみで当該石油樹脂も溶核剤も含まない組成物(比較例8)にいたってはほとんど不透明に近いシートしか供し得ない。

第1図にこれら各種シートの島津製作所製自記X線分析装置(VD-II型、λ=1.542オングストローム)によるX線回折パターンを示す、図中aは実施例1、bは比較例1、cは比較例2、dは比較例8を表わしている。

実施例1のシートは非晶部分による回折強度は最も少なく、結晶化度は最も高いが透明性は最も良好である。回折角より結晶面間隔が長くなっている。比較例1は溶核剤の効果により結晶化度は、比較的高くなっている。比較例2は結晶化度が最も低く、これはアルコンの添加によるスメチカ晶の生成により結晶上結晶化度が低くなるの結

明確でない。比較例8は典型的なポリプロピレンの結晶状態を示し、透明性は最も悪い。

実施例2, 3, 4, 比較例4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12.

結晶性ポリオレフィンとして市販の住友ノーブレン8-181^⑤（住友化学工業製、プロピレン-エチレンランダム共重合体MI=1.8g/10分、エチレン含有率4.5%）、スミカスハード8624^⑥（住友化学工業製、高密度ポリエチレン、MI=0.4g/10分、d=0.96g/cc）、スミカセ^センF101-1^⑦（住友化学工業製、低密度ポリエチレン、MI=0.8g/10分、d=0.921g/cc）等を用い、石油樹脂として市販のアルコンP125、造核剤として1,8-, 2,4-ジベンジリデンソルビトールを用い表-2に示す組成の各混合物を1対の加熱ロール（表面温度190℃、ポリエチレンにあっては160℃）からなるロール混練機で混和したのちプレス成形機でゲージ圧

製Irganox 1010^⑧）およびステアリン酸カルシウムを各々0.1重量部添加して実施例-1と同様にして造粒し、得られたペレットをプレス成形機でゲージ圧100%の加圧下280℃10分間（予熱、昇圧、保圧時間の合計）溶融したのち直ちに冷却プレス（80℃の水で冷却）に移し、冷却固化させて厚さ0.5mmのシートを作成しこのシートの透明性を観察したところヘーズは17.8%であり実施例-1と同様透明性の極めて良好なシートが得られた。

実施例6, 7, 比較例18, 14, 15, 16

(η)=2.7dg/gのポリプロピレン単独重合体と、表8に記載の石油樹脂と1,8-, 2,4-ジベンジリデンソルビトールとを用い第8表記載の各組成物に安定剤としてBHTを0.2重量部加え1対の加熱ロール（表面温度190℃）からなるロール混練機でよく混和したのちプレス成形機を用い、実施例-5に記載の方法で0.5mm

特開昭58-25341(5)

50%の加圧下に220℃10分間（予熱、昇圧、保圧時間の合計）溶融したのち直ちに冷却プレス（80℃の水で冷却）に移し冷却固化させて厚さ0.5mmのシートを作成し、このシートの透明性を観察した。

第2表より明らかなようにポリオレフィンに石油樹脂ならびに造核剤を加えたものは極めて透明性が良好となっていることがわかる。

実施例5

(η)（185℃テトラリン中で測定した瞬間粘度）が8.85dg/gであるポリプロピレン単独重合体82重量部および市販のスミカセンF101-1（住友化学工業製、低密度ポリエチレン、MI=0.8g/10分、d=0.921g/cc）15重量部と分子量700軟化点115℃の樹脂族石油樹脂（荒川化学工業製「アルコンP115」）8重量部とp-トールエン安息香酸アルミニウム塩0.8重量部とにBHT（Diery社

厚のシートを作成し、このシートのヘーズを観察した。第8表から明らかなように、実施例6, 7のシートは極めて透明性の良いことがわかる。

このことより脂肪族系石油樹脂を用いても透明性改良ができることがわかる。

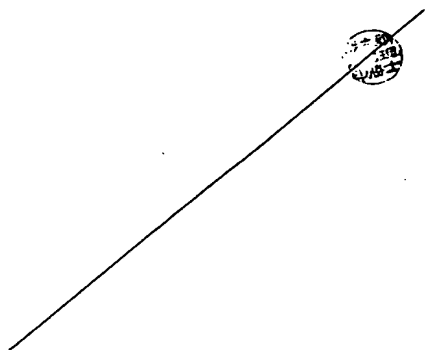
実施例8, 比較例17, 18, 19

実施例1ならびに比較例2, 8, 4において用いたペレットを使用し、それぞれマニホールド型Tダイを有する65mmφ押出機（L/D=24, CR=4）によってダイ温度270℃で押し出し内部に60℃の冷却水を循環したチルロールを介して厚み450ミクロンのシートとして巻き取った。

これらのシートの透明性を表-4に示すがポリプロピレンと脂肪族石油樹脂および造核剤からなる組成物（実施例8）より、実施例-1と同様極めて透明性の良いシートが得られる。ポリプロピレンと造核剤のみよりなる組成物（比較例17）、ポリブ

特開昭58-25341(6)

ロビレンと当該石油樹脂のみよりなる組成物（比較例18）およびポリプロピレンのみで石油樹脂も溶媒剤も含まない組成物（比較例9）にあっては、透明性の悪いシートしか供し得ず、比較例2、8、4に比べても透明性は大きく低下している。



第 1 表

	組 成（重量部）			シートの様 状		X線回折結果		
	ポリプロピレン	アルコンP125	p-メーブチル安息香酸アルミニウム	ヘイズ（%）	透 視 態	結晶構造	結晶化度%	面間距離（Å） （110面）
実施例1	97	8	0.8	21.8	高 透 明	α	64.6	6.71
比較例1	100	0	0.8	41.2	半 透 明	α	57.6	6.45
比較例2	97	8	0	54.1	ほとんど不透明	α、スモチカ	45.5	6.45
比較例8	100	0	0	60.8	ほとんど不透明	α	47.8	6.42

特開昭58-25341(7)

第 2 表

	組 成 (電 量 部)			シートの性状	
	ポリオレフィン	アルコン P 1 2 5	1.8-、2.4-ジ- ベンジリデンソルビ トール	ヘイズ%	透視感
実施例 2	(住友ノーブレン S181) 97	8	0.2	9.8	高透明
比較例 4	(*) 100	0	0.2	18.8	高透明
* 5	(*) 97	8	0	24.6	透明
* 6	(*) 100	0	0	26.2	透明
実施例 8	(スミカセンハード 8624) 97	8	0.2	25.8	透明
比較例 7	(*) 100	0	0.2	58.6	ほとんど不透明
* 8	(*) 95	8	0	68.4	ほとんど不透明
* 9	(*) 100	0	0	69.0	ほとんど不透明
実施例 4	(スミカセン F101-1) 97	8	0.2	17.2	高透明
比較例 10	(*) 100	0	0.2	28.8	透明
* 11	(*) 97	8	0	88.5	半透明
* 12	(*) 100	0	0	89.7	半透明

第 3 表

	組 成			電 量 部	シートの ヘイズ%
	ポリプロピレン	石油樹脂	(電量部)	1.8-、2.4-ジ- ベンジリデンソルビ トール	
実施例 6	95	石油樹脂 A (1)	5	0.2	17.5
* 7	95	* B (2)	5	0.2	19.7
比較例 13	100	なし	0	0.2	38.9
* 14	95	石油樹脂 A (1)	5	0	50.8
* 15	95	* B (2)	5	0	52.8
* 16	100	なし	0	0	55.6

ただし(1)はナフサをクラッキングしたのち精留して得られるC5留分(沸点20～45℃)に対し、ジシクロペンタジエン(DCPDと略す)を85%加えたものを2%のAOC88を触媒として50℃で重合して得た脂肪族系石油樹脂、分子重1100、軟化点100℃。

(2)は(1)と同様、DCPD 7%、AOC88 0.5%および重合温度-20℃の条件で得た脂肪族系石油樹脂分子重8900、軟化点140℃。

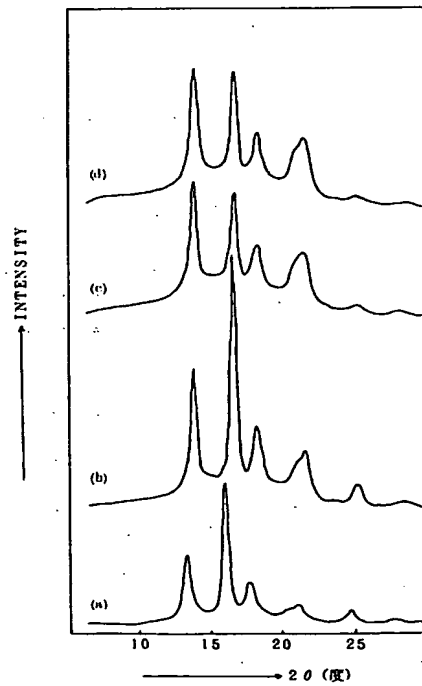
第 4 表

	組	成 成 (電 電 部)			シートの状態	
		ポリプロピレン	アルコパ-125	P-トープチル安 器蓄積アルニコム	ヘイズ%	透 明 度
実施例8	97	8	0.8		21.8	高透明
比較例17	100	0	0.8		46.9	半透明
18	97	8	0		61.5	ほとんど不透明
19	100	0	0		68.8	ほとんど不透明

特開昭58-25341(8)

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1(a)、比較例2(b)、比較例8(c)および比較例4(d)で得られた厚み450ミクロンのシートのX線回折図であり、縦軸は回折強度 (INTENSITY)、横軸は回折角 2θ (度) を示す。



第 1 図